第27卷 第5期 2015年9月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.5 Sep. 2015

球墨铸铁给水管道内腐蚀实验研究

刘星飞 田一梅 郭 浩 陈 瑛 孟 露

天津大学 环境科学与工程学院 天津 300072

摘要: 采用电化学方法和失重法，研究了球墨铸铁给水管道内腐蚀速率随时间的变化规律，设计了包含预腐蚀阶段的内腐蚀失重实验，通过正交实验设计研究了影响球墨铸铁给水管道内腐蚀的主要因素。结果表明，自来水环境下，球墨铸铁腐蚀速率初期波动较大，并随时间逐步下降，最后趋于稳定，稳定时间约为48 h；影响腐蚀速率的因素按其作用大小排序为：温度＞pH值＞总余氯＞总硬度。

关键词: 球墨铸铁 给水管道 内腐蚀速率 电化学 失重法

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)05-0459-04

Tap Water Corrosion of Ductile Cast Iron for Water-supply Pipe

LIU Xingfei, TIAN Yimei, GUO Hao, CHEN Ying, MENG Lu

School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract: The tap water corrosion of ductile cast iron for water-supply pipe (DCIWP) is studied by means of electrochemical method and mass loss method. Taking into account the effects of initial corrosion on the correctness of the experimental results, a mass loss test including a period of pre-corrosion is conducted to study the main influence factors for the corrosion process through the orthogonal test design. The result turns out that at first the corrosion rate of the iron fluctuates significantly, then declines gradually over time and becomes stable in 48 h finally. The influence of pH of the water and test temperature is roughly equal and far more than the impact of total hardness and total residual chlorine of the water. The main influence factors affecting the corrosion of the ductile cast iron can be ranked as follows: temperature＞pH＞total residual chlorine＞total hardness.

Key words: ductile cast iron, water supply pipe, corrosion rate, electrochemical method, mass loss method

1 前言

目前我国城市供水管网平均漏损率约为20%左右，而日本约为10%，美国为8%[1]，城市供水管网漏损率一直居高不下。管道内腐蚀是城市供水管网漏损产生的主要原因之一[2]。给水管道内腐蚀的发生一方面造成水力输送能力降低，漏损、爆管的几率增加，另一方面会引起自来水水质恶化，影响自来水的正常饮用[3,4]。内腐蚀速率与自来水水质和管网操作运行条件有关。李亚峰等[5]利用铸铁试片，通过失重法研究了溶解氧、pH值、余氯、流速条件等对铸铁管道内腐蚀的影响；王皓昉[6]在铸铁试片失重试验的基础上，利用灰关联法分析了pH值、溶解氧、余氯、温度和氯化钠等5种因素对管道内腐蚀过程影响的主次顺序；樊康平等[7]利用实际管网模拟系统进行了镀锌管道内腐蚀研究，探讨了管道内腐蚀的主要影响因素。

虽然关于给水管道内腐蚀速率及其影响因素的研究已取得一定成果，但关于初期腐蚀对于腐蚀实

定稿日期: 2014-11-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51278333)资助

作者简介: 刘星飞，男，1990年生，硕士生

通讯作者: 郭浩，E-mail: tjuguohao@163.com，研究方向为给排水管道腐蚀机理及预测

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.327

验结果的影响尚未专门研究，通过申泽骥等[8]关于稀硫酸中铸铁腐蚀过程与残留物层厚度的研究以及刘喆等[9]关于再生水中铸铁腐蚀速率随时间变化的研究可知,腐蚀初期的腐蚀速率是波动的。这对失重法计算所得平均腐蚀速率会产生较大影响。因此，研究初期腐蚀规律可以为科学设计内腐蚀试验提供理论依据，得到更准确、合理的腐蚀实验结果。

本文首先通过电化学方法和失重法研究了自来水环境下球墨铸铁的初期腐蚀规律，进而将预腐蚀引入失重试验过程中，选取温度、pH值、总余氯、总硬度四个因素，通过正交实验设计，研究球墨铸铁给水管道内腐蚀速率与影响因素之间的关系。

2 实验方法

失重法腐蚀试片按照HG/T 3523-2008[10]中标准挂片I型规格加工，尺寸为：(50.0±0.1) mm×(25.0±0.1) mm×(2.0±0.1) mm，挂孔 ϕ (4.0±0.1) mm，计算反应表面积为28.00 cm^2，腐蚀试片前处理和后处理按照GB/T 18175-2000[11]进行。电化学测试中所用球墨铸铁工作电极，由球墨铸铁标准挂片经电火花线切割工艺加工得到，尺寸为 (33±0.1) mm×(9±0.1) mm×(2±0.1) mm，计算反应表面积为7.44 cm^2，反应前依次用1000#、1200#、1500#、2000#金相砂纸打磨至表面无划痕，蒸馏水冲洗干净后，用无水乙醇和无水丙酮脱脂备用。

实验所用腐蚀溶液以自来水配制，试验期间自来水水质见表1。主要水质参数监测方法或仪器如下：HACH HQ 30 d水质分析仪，水银温度计，HACH DR890便携式光度仪，测总硬度采用GB/T 5750.4-2006乙二胺四乙酸二钠滴定法[12]。

电化学实验在CS2350电化学工作站上进行，采用三电极体系，以球墨铸铁电极为工作电极，饱和甘汞电极作为参比电极，大面积铂电极作为辅助电极，腐蚀溶液为自来水。利用电化学工作站自带Corr Text软件进行测试，测试方法为稳态极化动电位扫描，设置定时测量 (每小时一次)，扫描电位：−0.05~0.05 V (相对于开路电位)，扫描速度：0.1 mV/s，一次试验周期为72 h，实验温度分别为15、20和25 ℃。所测数据用三参数法进行拟合计算，求得瞬时腐蚀速率。另外设置失重法腐蚀对比实验三组，温度分别为15、20和25 ℃，腐蚀溶液为自来水，实验周期为120 h。

表1 实验期间自来水水质

Table 1 Tap water quality during the test

Parameter	Range	Average value	SD
pH	7.37~7.81	7.60	0.15
T / ℃	17.4~23.0	20.2	1.89
Total residual chlorine / mg·L^{-1}	0.06~0.44	0.19	0.11
Total hardness ($CaCO_3$, mg/L)	250.72~258.56	255.87	2.32

内腐蚀失重实验在RCC-II型旋转挂片腐蚀试验仪上进行。实验分为两个阶段：(1) 预腐蚀阶段：将干燥称重标准试片置于烧杯中，加入2L自来水，静置若干小时 (反应时间由电化学测试结果得到，每12 h更新50%体积的自来水)，取出平行试片，清洗，称重。(2) 正式实验阶段：将剩余的预腐蚀后的腐蚀试片取出，置于目标腐蚀溶液中，每12 h更新50%体积的腐蚀溶液，开机运行72 h。实验结束后将腐蚀试片取出，清洗，称重。最后结合酸洗空白和预腐蚀阶段失重量，由腐蚀前后质量差计算平均腐蚀速率。

内腐蚀失重实验采用正交实验设计法来研究所选因素对内腐蚀速率的影响情况，选择温度、总硬度、总余氯和pH值进行四因素三水平正交实验，具体安排见表2。

3 结果与讨论

3.1 腐蚀速率随时间的变化规律

利用电化学法测得初期腐蚀速率随时间变化规律，结果见图1。由图1可以得到球墨铸铁在自来水环境下腐蚀速率随时间变化的规律：腐蚀初期的24 h内，腐蚀速率波动较大，并有明显的下降趋势；24 h之后，腐蚀速率变化趋势趋于稳定，缓慢下

表2 四因素三水平正交实验表

Table 2 Four factors and three levels orthogonal test table

Group ID	T / ℃	Total hardness mg·L^{-1}	Total residual chlorine / mg·L^{-1}	pH
1#	15	300	0.50	6.70
2#	15	250	0.25	7.70
3#	15	200	0.10	8.70
4#	20	300	0.25	8.70
5#	20	250	0.10	6.70
6#	20	200	0.50	7.70
7#	25	300	0.10	7.70
8#	25	250	0.50	8.70
9#	25	200	0.25	6.70

Note: Due to instrument error, actual pH in the testcompared with the design value in Table has±0.05 deviation

降；48 h后，腐蚀速率基本不变，达到稳定阶段。

利用失重法测得初期腐蚀速率随时间变化规律，结果见图2。图2中3种温度下的腐蚀失重腐蚀速率随时间的变化曲线进一步表明，球墨铸铁初期腐蚀稳定时间约在48 h左右，另外不同温度下的平均腐蚀速率值是有差异的，这也与电化学实验结果一致。

腐蚀初期，工作电极和试片表面比较光洁，钙镁离子的氢氧化物不易沉积，不足以形成稳定保护膜；另一方面腐蚀产物比较少，不易附着在材料表面，因此初期快速的金属电化学传质反应伴随着腐蚀产物的频繁脱落与生成，腐蚀速率随时间的变化表现为剧烈的波动[13]。但随着腐蚀反应的进行，残留在材料表面的石墨和腐蚀产物对进一步腐蚀却有一定抑制作用，同时，金属铁腐蚀产物和钙镁沉积物的不断生成，使得工作电极和试片表面上腐蚀产物的生成和脱落趋于稳定，电化学传质反应速率也逐渐下降，此时腐蚀速率随时间的变化表现为稳定缓慢下降趋势[14]。

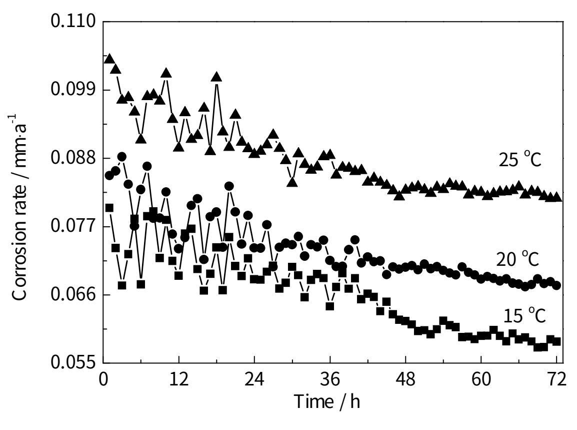


图1 3种水温下腐蚀速率随时间变化曲线

Fig.1 Curves of corrosion rate under three temperature versus time

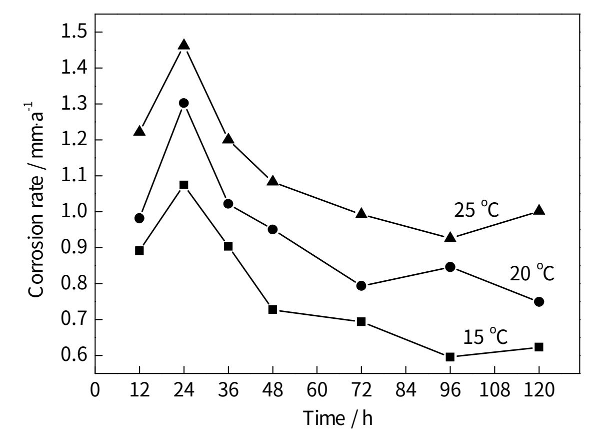


图2 3种水温下失重实验腐蚀速率随时间变化曲线

Fig.2 Curves of corrosion rate in mass loss test under three temperature versus time

对比各温度下腐蚀速率与时间的变化曲线可知，腐蚀速率稳定所需时间虽趋于一致，但平均腐蚀速率尚有差异。由于温度对于腐蚀速率影响存在于多个方面，例如可能会对化学反应过程中的离子交换速率、化学平衡、物质溶解度等都产生影响[15]，因而不同温度下平均腐蚀速率差异的原因有待进一步确定。

3.2 腐蚀速率随影响因素变化情况

根据电化学实验和失重法腐蚀对比实验的测试结果确定预腐蚀实验周期为48 h，正式腐蚀试片实验周期取72 h，正交实验结果见表3。

正交实验结果显示：(1) 腐蚀速率随pH值降低而升高。结合腐蚀电化学原理可知，随着pH值下降，金属表面腐蚀电池阴极H^+的去极化作用明显加强，发生阴极析氢反应，加速了阳极反应Fe成分的溶解；另一方面，Safiur等[16]研究发现，靠近试片表面腐蚀层易形成厌氧环境，微生物代谢产物去极化作用 (比如H_2S) 也会加速金属成分溶解。(2) 温度由15 ℃上升到25 ℃时，腐蚀速率有明显的加剧。一般而言温度对于抑制和加速腐蚀的过程都有加速作用，温度升高会加速阳极过程 (铁的氧化和铁离子的释放) 和阴极过程 (氧和氢的扩散速率)，但对碳酸盐沉积等抑制腐蚀的过程也会有加速效果[17]，由实验结果可以推测随温度升高，对腐蚀的加速效果要强于对腐蚀的抑制。(3) 腐蚀速率随硬度升高有减小趋势，但幅度较弱。高硬度条件下水中的钙镁离子更易在金属表面生成致密保护膜，同时结合腐蚀过程中不导电产物 (主要为FeOOH和Fe_2O_3)[18]的生成，对于腐蚀有一定的抑制作用，但这层膜的形成易受周围环境影响，其作用并非相当明显，这与实验结果相吻合。(4) 腐蚀速率与总余氯间的影响规律不甚明显。一般认为余氯具有杀菌消毒作用，能抑制水中微生物的生长，进而减弱微生物腐蚀作用[19]，故适当提高余氯浓度可以抑制球墨铸铁的腐蚀。另一方面，余氯衰减速率也随着浓度的升高而加大，因此当余氯浓度为0.5 mg/L，其减弱微生物腐蚀的效果反不如0.25 mg/L时的水平，然而由于试验周期较短，微生物滋生情况不明显，所以余氯浓度的改变对腐蚀速率的影响不甚明显。

综上所述，结合正交实验结果可知，当管道自来水水温介于15与25 ℃间，pH值约为中性，中等硬度，且总余氯不超过0.50 mg/L时：温度和pH值对于腐蚀的影响作用基本相当，均远超过总硬度和总余氯的影响；各因素对于腐蚀速率影响作用由大到小依次为：温度＞pH值＞总余氯＞总硬度。

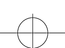


表3 腐蚀失重正交实验结果

Table 3 Results of the corrosion mass loss orthogonal test

Parameter	Group ID	T / ℃	Total hardness mg·L^{-1}	Total residual chlorine / mg·L^{-1}	pH	Average corrosion rate of formal stage / mm·a^{-1}
Result	1#	15	300	0.50	6.70	0.9646
	2#	15	250	0.25	7.70	0.6438
	3#	15	200	0.10	8.70	0.6865
	4#	20	300	0.25	8.70	0.7951
	5#	20	250	0.10	6.70	1.1386
	6#	20	200	0.50	7.70	0.8600
	7#	25	300	0.10	7.70	1.0005
	8#	25	250	0.50	8.70	1.0167
	9#	25	200	0.25	6.70	1.2755
Range	k1	0.7649	0.9407	0.9418	1.1262	---
	k2	0.9312	0.9330	0.9048	0.8348	---
	k3	1.0975	0.9200	0.9471	0.8328	---
	R	0.3326	0.0206	0.0423	0.2934	---

4 结论

(1) 分析电化学测试和失重法的实验结果，发现球墨铸铁在自来水中腐蚀速率随时间的变化分为两个阶段，第一阶段腐蚀速率波动较大，并随时间逐步下降，第二阶段腐蚀速率逐渐趋于稳定，稳定时间约为48 h。

(2) 比较引入了预腐蚀阶段的正交失重实验结果可知，当管道自来水水温介于15~25 ℃间，pH值约为中性，中等硬度，且总余氯不超过0.50 mg/L时：温度和pH值对于腐蚀的影响作用基本相当，均远超过总硬度和总余氯的影响；各因素对于腐蚀速率影响作用由大到小依次为：温度＞pH值＞总余氯＞总硬度。

参考文献

[1] 姜帅, 吴雪, 刘书明. 我国部分城市供水管网漏损现状分析 [J]. 北京水务, 2012, (3): 14

[2] Gonzalez S, Lopez-Roldan R, Cortina J L. Presence of metals in drinking water distribution networks due to pipe material leaching: a review [J]. Toxicol. Environ. Chem., 2013, 95(6): 870

[3] Nawrocki J, Swietlik J. Analysis of corrosion phenomena in water-pipe networks [J]. Ochrona Srodowiska, 2011, 33(4): 27

[4] Rios J F, Calderón J A, Echeverría F, et al. Design of a model system for the study of corrosion of pipe material and its contribution in deterioration of drinking water quality [J]. Revista Facultad de Ingeniería Univ. Antioquia, 2008, 43: 102

[5] 李亚峰, 蒋白懿, 赵洪宾等. 灰口铸铁给水管道内壁腐蚀试验 [J]. 沈阳建筑大学学报 (自然科学版), 2010, 26(2): 321

[6] 王皓昉. 供水灰口铸铁管内壁初始腐蚀影响因素研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013

[7] 樊康平, 顾军农. 供水管网内部腐蚀的影响因素分析及控制方法的初探 [J]. 城镇供水, 2010, (6): 69

[8] 申泽骥, 苏贵桥. 铸铁的电化学腐蚀机理 [J]. 现代铸铁, 2002, (1): 13

[9] 刘喆, 石宝友, 王东升等. 市政再生水对铸铁材料的腐蚀特性研究 [J]. 中国给水排水, 2011, 27(15): 64

[10] HG/T3523-2008. 冷却水化学处理标准腐蚀试片技术条件 [S]

[11] GB/T18175-2000. 水处理剂缓蚀性能的测定旋转挂片法 [S]

[12] GB/T5750.4-2006. 生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标 [S]

[13] 杨宏涛, 丛苹, 周荣敏. 城市给水管网腐蚀机理及防护措施 [J]. 管道技术与设备, 2008, (3): 50

[14] Rahman M S, Gagnon G A. Bench-scale evaluation of ferrous iron oxidation kinetics in drinking water: Effect of corrosion control and dissolved organic matter [J]. J. Environ. Sci. Health., 2014, A 49(1): 1

[15] 高玖藜. 供水管道铁释放现象影响因素研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013

[16] Safiur R M, Whalen M, Gagnon G A. Adsorption of dissolved organic matter (DOM) onto the synthetic iron pipe corrosion scales (goethite and magnetite): Effect of pH [J]. Chem. Eng. J., 2013, 234: 149

[17] McNeill L S, Edwards M. The importance of temperature in assessing iron pipe corrosion in water distribution systems [J]. Environ. Monit. Assess., 2002, 77(3): 229

[18] Liang J, Deng A, Xie R, et al. Impact of elevated Ca^{2+}/Mg^{2+} concentrations of reverse osmosis membrane desalinated seawater on the stability of water pipe materials [J]. J. Water Health, 2014, 12(1): 24

[19] Wang H, Hu C, Hu X, et al. Effects of disinfectant and biofilm on the corrosion of cast iron pipes in a reclaimed water distribution system [J]. Water Res., 2012, 46(4): 1070

